

PAT-NO: JP407007186A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07007186 A

TITLE: PRODUCTION OF THERMOELECTRIC  
CONVERSION MATERIAL

PUBN-DATE: January 10, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOKIAI, TATSUO

YONEYAMA, TAKAHIRO

UESUGI, TAKASHI

INT-CL (IPC): H01L035/16, C01B019/04 , C01B033/00 ,  
H01L035/18 , H01L035/34

ABSTRACT:

PURPOSE: To shorten the sintering time remarkably by loading more than one kind of laminar material powder, selected from a silicon-germanium based material, an iron-silicide based material, a lead-tellurium based material and a bismuth-tellurium based material, into a reaction tube and then subjecting the material powder to sintering.

CONSTITUTION: A mold having strength high enough to withstand the sintering conditions of conductive carbon or carbide is employed in a PAS system. More than one kind of laminar material powder is loaded into a carbon die 1 constituting the PAS system and then subjected to plasma sintering thus producing a thermoelectric conversion material efficiently through a simplified

process. In other words, molding and sintering can be effected simultaneously, especially at a temperature lower than the melting point, by simply loading the material powder in layer into the reaction tube (A). This method allows remarkable shortening of the sintering time to 10min or thereabout thus realizing effective thermoelectric conversion from low temperature region to high temperature region.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-7186

(43) 公開日 平成7年(1995)1月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 35/16				
C 0 1 B 19/04	G			
		7202-4G		
H 0 1 L 35/18				
35/34				

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-144510  
(22) 出願日 平成5年(1993)6月16日

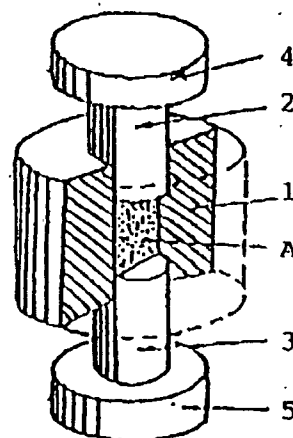
(71) 出願人 593065257  
出光マテリアル株式会社  
東京都中央区銀座4丁目12番18号 日章興産ビル  
(72) 発明者 時合 健生  
千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内  
(72) 発明者 米山 恭弘  
千葉県袖ヶ浦市上泉1660番地 出光マテリアル株式会社内  
(72) 発明者 上杉 隆  
東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 出光マテリアル株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料の製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 低温域から高温域までの熱を有効に電気エネルギーに変換できる熱電変換材料を簡単な操作で製造すること。

【構成】 反応器内に、シリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマ-テルル系材料から選ばれた少なくとも2種以上からなる各原料粉末を層状に装入し、次いで、プラズマ焼結する熱電変換材料の製造法である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応器内に、シリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマス-テルル系材料から選ばれた少なくとも2種以上からなる各原料粉末を層状に装入し、次いで、プラズマ焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造法。

【請求項2】 プラズマ焼結を温度350～1,300℃、圧力100～10,000kgf/cm<sup>2</sup>及び入力密度1～500kW/cm<sup>2</sup>で行うことを特徴とする請求項1記載の熱電変換材料の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱電変換材料の製造法に関する。詳しくは、室温付近から1,300℃の低温域から高温域までの熱を有効に電気エネルギーに変換することができる性能の優れた熱電変換材料を効率よく得ることができる熱電変換材料の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】熱電変換材料から製造される熱電変換素子は、熱電発電、温度センサーあるいは熱電冷却等に広く使用されている。このような熱電変換材料としては、例えば、シリコン-ゲルマニウム系、鉄-シリコン系、鉛-テルル系及びビスマス-テルル系など種々の元素が組合わされた系からなるものが知られている。これらの元素からなる系の熱電変換材料は、それぞれの温度域で最大の熱電変換能を示すが、一つの材料で低温域から高温域までの広い温度域で使用することはできない。例えば、特公昭52-47677号公報には、FeSi<sub>2</sub>を用いたもの、また、特開昭59-143383号公報には、鉛-テルル系の材料が、そして、特開昭64-37456号公報には、ビスマス-テルル系の材料を用いる方法が開示されている。さらに、「超高効率エネルギー変換材料としての傾斜機能材料」(傾斜機能材料研究会、第17回ワークショップ)には、熱電変換材料として、上記シリコン-ゲルマニウム系や鉄-シリコン系などを組合わせた材料についての提案がなされている。しかし、これらの材料は、その構成元素の融点が、それぞれ異なるために、これらの元素を用いた熱電変換材料は、実際に製造された例は未だ知られていない。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上記の状況に鑑み、高性能が期待される前記のような系からなる材料の複合化による熱電変換材料の製造方法について、鋭意研究を重ねた。その結果、原料粉末の材料に工夫を加え、反応器に入れるだけで工程を簡略化することができ、予め成形することなくプラズマ焼結することによって、焼結時間を大幅に短縮することができると共に、各熱電変換材料を複合化することができ、目的と

2

する熱電変換材料が効率的に得られることを見出した。本発明はかかる知見に基いて完成したものである。すなわち、本発明は、反応器内に、シリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマス-テルル系材料から選ばれた少なくとも2種以上からなる各原料粉末を層状に装入し、次いで、プラズマ焼結することを特徴とする熱電変換材料の製造法を提供するものである。

【0004】先ず、本発明の製造法において、熱電変換材料を製造するのに供される原料粉末としては、シリコン-ゲルマニウム(Si-Ge)系材料、鉄シリサイド(Fe-Si)系材料、鉛-テルル(Pb-Te)系材料及びビスマス-テルル(Bi-Te)系材料が用いられる。ここで、シリコン-ゲルマニウム系材料としては、例えば、シリコン及びゲルマニウムの単体からなる粉末の混合物、あるいは、Si<sub>0.6-0.4</sub>Ge<sub>0.4-0.6</sub>を基本骨格とするSi-Ge系材料、例えば、Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>、Si<sub>80</sub>Ge<sub>20</sub>(GaP)<sub>0.01</sub>等で示される合金の粉末が挙げられる。これらのSi-Ge系材料は、800～1,300℃の温度域に発電性能を有する。また、鉄シリサイド系材料としては、Fe<sub>1-x</sub>SiM<sub>x</sub>(x=0.02～0.20, M=Co, Mn, Cr)を基本骨格とするFe-Si系材料、例えば、Fe<sub>0.95</sub>Si<sub>2</sub>Co<sub>0.05</sub>、Fe<sub>0.92</sub>Si<sub>2.00</sub>Mn<sub>0.08</sub>等で示されるような合金の粉末が挙げられる。これらのFe-Si系材料は、700～800℃の温度域に発電性能を有する。そして、鉛-テルル系材料としては、PbTeを基本骨格とするPb-Te系材料、例えば、PbTe、(PbTe)<sub>0.997</sub>Na<sub>0.003</sub>、(PbTe)<sub>0.99</sub>Na<sub>0.01</sub>、(PbTe)<sub>0.9997</sub>PbI<sub>0.0003</sub>、(PbTe)<sub>0.999</sub>PbI<sub>0.001</sub>、(PbTe)<sub>0.75</sub>(SnTe)<sub>0.25</sub>等で示されるような合金の粉末が挙げられる。これらのPb-Te系材料は、200～700℃の温度域に発電性能を有する。さらに、ビスマス-テルル系材料としては、(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub>又は(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-(x+y)</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>y</sub>を基本骨格とするBi-Te系材料材料、例えば、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>、Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>等で示されるような合金の粉末が挙げられる。これらのBi-Te系材料は、0～200℃の温度域に発電性能を有する。これらの各粉末は、各系において、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種以上を組合わせて用いてもよい。

【0005】本発明においては、前記の粉末に適宜ドーバントを配合した混合物を原料粉末として用いてもよい。ここで、前記の粉末に配合することができるドーバントとしては、例えば、ヨウ素、臭素、リチウム、アルミニウム、ナトリウム、ガリウム、リン、マンガン、コバルト、クロム、マグネシウム、鉛などが挙げられる。これらのドーバントを用いる場合には、上記のドーバン

3

トから選ばれた少なくとも一種を配合することによって原料粉末は調製される。この場合、ドーパントの配合量は、通常、粉末に対して、0.01～10重量%の割合で配合され、良好な作用効果を示す。

【0006】本発明の熱電変換材料の製造にあたっては、前記の粉末は、それぞれ単独で用いてもよく、また、2種以上を組合わせて用いてもよい。そして、これらの原料粉末は、各粉末あるいはこれらの粉末にドーパントを配合した混合物は、各粉末ごとに、あるいは混合物ごとに混合し、粉碎される。これらの粉末あるいはこれらの粉末にドーパントを配合した混合物を混合及び粉碎するにあたっては、混合と粉碎を同時に行う共粉碎・混合によって行うのが効果的である。この原料粉末の共粉碎・混合によって、従来法において実施されていた金属粉末の合金化あるいは単結晶を育成する固溶体化のプロセス及び合金あるいは固溶体の粉碎、分級工程等を省略することができ、製造工程を大幅に簡略化することができる。この共粉碎・混合にあたっては、混合・粉碎を同時に進行させることによって原料の均一混合化及び粒子径をさらに小さくすることができる。更に、共粉碎・混合によるメカニカルアロイング効果によって、所定の配合組成の合金を生成し、焼結の反応前駆体を生成させることができる。

【0007】この共粉碎・混合は、ボールミル、衝撃微粉碎機、ジェット粉碎機、塔式摩擦機等の混合と粉碎を同時に行う手段によって行うことができる。これらの手段のなかでは、ボールミル、特に、落下式でなく遊星型強力ボールミルを使用することが好ましい。また、混合時の状態は、乾式あるいは湿式のいずれでもよく、例えば、湿式で行う場合には、混合助剤としては、エタノールやブタノール等のアルコール類、ヘキサン、ケトンなどの各種の溶媒やカルボン酸などを用いて行うことができる。これらの混合助剤は、通常、1～5ミリリットル/gパウダーの割合で用いられる。上記共粉碎・混合の混合力や混合時間は、粉碎・混合後の粉末原料の平均粒径が0.01～200 $\mu$ m、好ましくは0.1～100 $\mu$ m程度となるように設定することが望ましい。この共粉碎・混合は、通常、3～20mm $\phi$ のボールを50～300個を用い、200～1,600rpm、30分～100時間で行われる。ここで、原料粉末の粒径が200 $\mu$ mを超えると、均一性の低下を招き好ましくない。また、粉末原料の粒径は、小さい方がよいが、0.01 $\mu$ m以下にするには多大のエネルギーを消費し、そのエネルギー消費の割には、それに見合う特性の向上は見られず、したがって0.01～200 $\mu$ m程度で十分である。

【0008】また、本発明において、原料粉末としては、勿論、前記の粉末あるいは粉末とドーパントとからなる混合物を合金化した粉末を用いることができる。この合金化した粉末は、前記の粉末あるいは粉末とドーパントとからなる混合物を合金化し、次いで、通常実施さ

4

れている手法にしたがって粉碎した後、分級したものである。この合金化した粉末を用いる場合には、単独で用いてもよく、また、合金化した粉末と前記の共粉碎・混合された原料粉末とを混合して得られる一部合金化した粉末を原料粉末として用いることもできる。

【0009】次いで、本発明の製造法では、反応器内に、前記のようにして調製されたシリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマス-テルル系材料からなる原料粉末（微粉末）は、それぞれを階層状に構成されるように層状に反応器内に入れた後、プラズマ焼結により焼結することによって目的とする複合化された熱電変換材料を製造することができる。各原料粉末を層状に反応器内に入れるにあたっては、所望の熱電変換特性が得られるように、シリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマス-テルル系材料から選ばれた少なくとも2種以上からなる原料粉末を用いることによって、2～4層構成に装入される。そして、層を構成する順序については、特に制限されないが、通常、4層構成の場合、シリコン-ゲルマニウム系材料、鉄シリサイド系材料、鉛-テルル系材料及びビスマス-テルル系材料の順に層状に装入するのが望ましい。従来法では、通常、焼結するのに先立って原料粉末を成形するが、本発明においては、原料粉末を反応器に装入するだけでよく、特に成形等の手間を要しない。すなわち、従来法では、原料粉末を成形するには、常圧あるいは加圧下、例えば、プレス成形や冷間等方加圧成形（CIP成形）等の加圧手段により希望する形状に加圧成形していたが、本発明ではこの成形工程を省略することができ、製造工程をさらに簡略化することができる。すなわち、本発明では、プラズマ焼結処理によって成形と焼結を同時に行うことを特徴とするものである。

【0010】前記のプラズマ焼結処理は、前記の各原料粉末を層状に反応器に装入し、真空中又は加圧下、還元性雰囲気の水素ガスや不活性ガス中、例えば、アルゴン、窒素、あるいはこれらの混合ガス等の雰囲気下ならびに空気中で行われる。その焼結温度は、原料粉末の種類、組成比等により適宜選択されるが、通常は350～1,300℃、好ましくは350～1,000℃の範囲で行うことができる。かかる焼結ピーク温度に到達した後、該温度に所定時間保持して、反応器内で焼結することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。そして、焼結圧力は、100～10,000kgf/cm<sup>2</sup>、好ましくは、1,500～6,000kgf/cm<sup>2</sup>で、また、入力密度1～500kW/cm<sup>3</sup>、好ましくは10～200kW/cm<sup>3</sup>で焼結される。このプラズマ焼結処理では、入力密度を1～500kW/cm<sup>3</sup>とすることによって、数十キロワットの低い電力により、2,000kgf/cm<sup>2</sup>程度の低圧力下で成形し、電極を粉体に接触させ、粒子間の放電を利用して、従来の高周波ホ

ットプレス法に比べて焼結時間は短く、効率よく、はるかに均質性の良い焼結体を得ることができるものである。

【0011】本発明では、前記の各原料粉末を層状に反応器に装入し、プラズマ焼結するが、該反応器としては、例えば、図1に示すようなPAS (Plasma Activated Sintering) 装置を用いることができる。このPAS装置では、導電性のカーボン又は超硬の焼結条件に耐えうる強度をもつ型を用いる。ここでは、直径数mm〜200mm程度の型(角形や非対象のものでもよい)に、上記粉末を装入し、圧力をかけながらプラズマ焼結を行う。すなわち、上記のPAS装置を構成するカーボンダイスに、例えば、4層構成の熱電変換材料の場合、Si-Ge系材料、Fe-Si系材料、Pb-Te系材料及びBi-Te系材料の順に各原料粉末を層状に装入し、プラズマ焼結すると、プロセスが単純化され効率よく熱電変換材料を製造することができる。図2は、Si-Ge系材料、Fe-Si系材料、Pb-Te系材料及びBi-Te系材料からなる4層構成の複合熱電変換材料の一例を示したもので、通常、長さ5〜60mm、直径5〜20mmの柱状の複合熱電変換材料を得ることができる。本発明では、原料粉末を層状に反応器内に装入するだけで、特に融点以下の成形と焼結を同時に行うことができる。このようにプラズマ焼結することによって、焼結時間は、10分前後と、従来法に比べて焼結時間を大幅に短縮することができ、生産性を大幅に向上させることができ、効率よく熱電変換材料を得ることができる。

【0012】このように、本発明によって得られる熱電変換材料は、共粉碎・混合された原料粉末を用いると、\*30

$$\eta_{\max} (\%) = \left[ (T_h - T_c) / T_h \right] \times \left[ (M - 1) / (M + T_c / T_h) \right]$$

但し、 $T_h$  : 高温端温度 (K)、 $T_c$  : 低温端温度 (K)

$M = (1 + Z T_j)^{1/2}$ 、 $T_j$  : 接合部温度 (K)

$Z$  (性能指数) =  $(\alpha^2 \cdot \sigma) / \kappa$ 、 $\alpha$  : ゼーベック係数 (V/K)

$\sigma$  : 導電率 ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )、 $\kappa$  : 熱伝導率 (W/mK)

【0014】比較例1

Aの粉末を原料粉末とした以外は、実施例1と同様にし※

第1表

粉末	型	組成
A	p	(Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.15</sub> (Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> ) <sub>0.85</sub> + Sb 5%
B	p	PbTe + Na 0.1重量%

【0016】実施例2

先ず、第2表に示すC及びDの組成になるように各粉末を秤量し、原料粉末を調製した。このC及びDの各原料粉末は、実施例1と同様にして共粉碎・混合を行った。★50

\* 共粉碎・混合によって各原料粉末が均一に混合され微粒子化され、あるいはメカニカルアロイング効果により原子レベルで合金化したものとなるため、熱電特性の安定性が優れると共に、通常の単結晶を育成する熔融プロセスを経ることなく、プラズマ焼結によって微細構造を制御した焼結体を得ることができ、機械的強度が増加した熱電変換材料となる。そして、本発明の製造法は、前記した従来法に比べて、①原料粉末を反応器に入れ、②製造工程が大幅に簡略化され、しかもプラズマ焼結により短時間で焼結することができ、熱電特性に優れた熱電変換材料を非常に効率よく製造することができる。

【0013】

【実施例】更に、本発明を実施例により、詳しく説明するが、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

実施例1

先ず、第1表に示すA及びBの組成になるように各粉末を秤量し、原料粉末を調製した。このA及びBの各原料粉末(粒径150 $\mu\text{m}$ )100gにエタノールを1ミリリットル/gの割合で加え、遊星型ボールミル(ボール径10mm×50個)にて、800rpm、20時間、共粉碎・混合を行った。次いで、共粉碎・混合した各粉末原料を20mm $\phi$ 、長さ30mmの超硬のカーボンダイスに1:1の長さ比で入れ、アルゴン気流中、焼結ピーク温度530℃、圧力700kgf/cm<sup>2</sup>、入力密度6.3kW/cm<sup>3</sup>で約10分間プラズマ焼結を行った。得られた複合熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。なお、熱電特性として示される変換効率( $\eta$ )は、次のように定義される。

※プラズマ焼結を行った。得られた熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。

比較例2

Bの粉末を原料粉末とした以外は、実施例1と同様にしてプラズマ焼結を行った。得られた熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。

【0015】

【表1】

★次いで、共粉碎・混合した各粉末原料は、カーボンダイスに4:11の長さ比で入れ、プラズマ焼結を1,150℃、圧力を700kgf/cm<sup>2</sup>、入力密度を16.1kW/cm<sup>3</sup>に変えた以外は、実施例1と同様にしてプラ

7

8

ズマ焼結を行った。得られた複合熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。

【0017】比較例3

Cの粉末を原料粉末とした以外は、実施例2と同様にしてプラズマ焼結を行った。得られた熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。

\* 比較例4

Dの粉末を原料粉末とした以外は、実施例2と同様にしてプラズマ焼結を行った。得られた熱電焼結体の熱電特性を第3表に示す。

【0018】

【表2】

第 2 表

粉末	型	組 成
C	n	$\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_{2.00}$
D	n	$\text{Si}_{0.70}\text{Ge}_{0.30}$

【0019】

※ ※【表3】

第 3 表

	低温端温度 (℃)	高温端温度 (℃)	変換効率 (%)
実施例 1	25	527	12.1
比較例 1	25	527	4.8
比較例 2	227	527	6.7
実施例 2	527	1027	6.2
比較例 3	227	800	3.1
比較例 4	627	1027	5.9

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、反応器内に、Si-Ge系材料、Fe-Si系材料、Pb-Te系材料及びBi-Te系材料から選ばれた少なくとも2種以上からなる各原料粉末を層状に装入し、プラズマ焼結することにより、低温域から高温域までの熱を有効に電気エネルギーに変換することができる熱電特性に優れた熱電変換材料を効率よく得ることができる。したがって、本発明の製造法で得られる熱電変換材料からの熱電変換素子は、熱電発電、温度センサー、電子部品、冷却モジュール等に有効に利用することができ、航空・宇宙関連機器に、また軍用発電機などに応用することができる。

【図面の簡単な説明】

★【図1】 本発明の製造方法において、プラズマ焼結を行う反応器の一例を示す焼結装置の略図である。

【図2】 本発明の製造方法によって得られる4層構成の複合熱電変換材料の一例を示す図である。

【符号の説明】

1：カーボンダイス

2：上段パンチ

3：下段パンチ

4：上段電極

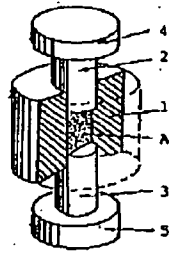
5：下段電極

A：各原料粉末層

L：熱電変換材料の長さ

φ：熱電変換材料の直径

【図1】



【図2】

